

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

No
translation

(11)Publication number : 03-179067

(43)Date of publication of application : 05.08.1991

(51)Int.Cl.

C09D163/00

(21)Application number : 01-317523

(71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD

(22)Date of filing : 08.12.1989

(72)Inventor : TAGUCHI MASAMI

MARUYAMA CHIKASHI

NAGURA OSAMU

(54) COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the adhesiveness of a top coating film by compounding a vinylic copolymer contg. specific epoxidized acrylic monomer units into a coating compsn.

CONSTITUTION: An acrylic monomer having no functional group other than a double bond, a carboxylated acrylic monomer, a hydroxylated acrylic monomer, an epoxidized acrylic monomer, and other vinylic monomers are copolymerized in the presence of a radical polymn. initiator in an org. solvent at 130-150°C for 2-3hr to give a vinylic copolymer having an average mol.wt. of 1000-50000 and contg. 30-60wt.% epoxidized acrylic monomer units. The copolymer is compounded in an amt. of 40-80wt.% (based on the coating film- forming component) into a coating compsn.

20%
Phacel FM-2

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

DERWENT-ACC-NO: 1991-270965

DERWENT-WEEK: 199137

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Undercoat paint compsn. for motor cars- based on vinyl!
copolymer contg. acrylic monomer units contg. epoxy gps.

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON OILS & FATS CO LTD[NIOF]

PRIORITY-DATA: 1989JP-0317523 (December 8, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
JP 03179067 A	August 5, 1991	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 03179067A	N/A	1989JP0317523	December 8, 1989

INT-CL (IPC): C09D163/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03179067A

BASIC-ABSTRACT:

Paint compsn. is incorporated with vinylic copolymer with average mol. wt. of 1,000-50,000 contg. 30-60 wt.% of epoxy gp.-contg. acrylic monomer unit in amt. of 40-80 wt.% on the film forming component. The compsn. contains 70 pts. wt. per 100 pts. wt. of the vinylic copolymer of crosslinking agent.

USE/ADVANTAGE - The paint compsn. is used for preparing an under coating for two-tone colour type finishing of motor cars. The compsn. has superior weather resistance, water resistance, filmhardness, scratch resistance and anti-staining property and good adhesion to top coating. In an example, in pts. wt. glycidymethacrylate 30.0, styrene 30.0, n-butylacrylate 10.0, dodecylmethacrylate 10.0 and 'Placel FM-2' (RTM: 2-hydroxyethyl methacrylate/caprolactone (1:2 mol) adduct) 20.0 were reacted in the presence of t-butyl peroxibenzoate 1.8 in xylene 80.0 at 140 deg.C for 3 hrs. and further for 2 hrs. after adding tbutyl peroxibenzoate 0.5, so that 55.4% soln. of resin with 30 wt.% of epoxy gp.-contained acrylic monomer unit content and 4,900 of number average mol. wt. was obtd. By mixing 100 pts. wt. of thus prepd. resinous soln. and 39 pts. wt. of 'Uban 20SE60' (RTM: n-butylated melamine resin, nonvolatile content= 60%), aimed pint compsn. was obtd.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: UNDERCOAT PAINT COMPOSITION MOTOR CAR BASED POLYVINYL COPOLYMER
CONTAIN ACRYLIC MONOMER UNIT CONTAIN EPOXY GROUP

DERWENT-CLASS: A14 A21 A82 G02

CPI-CODES: A05-A01E4; A12-B01E; A12-T05; G02-A02C1; G02-A05E;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1412U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 3003 0226 0231 0307 0496 3035 0503 3056 0531 0587 0594 0608 1276
1282 1517 1633 1737 2002 2020 2028 2066 2116 212 2297 2299 2318 2569 3251 2585
2605 2609 2622 3252 2718 2728 2792 3299 3300 2829
Multipunch Codes: 014 02& 034 04 051 055 056 074 076 077 080 081 084 085 13
139 157 180 185 189 226 231 240 264 266 267 273 28& 311 316 336 341 355 3740-

⑫ 公開特許公報(A) 平3-179067

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)8月5日

C 09 D 163/00

P J K

8416-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 塗料組成物

⑯ 特 願 平1-317523

⑰ 出 願 平1(1989)12月8日

⑱ 発 明 者 田 口 雅 実 神奈川県伊勢原市東大竹764-2

⑲ 発 明 者 丸 山 史 神奈川県横浜市戸塚区下倉田町473 日本油脂社宅尽心寮
302号室

⑳ 発 明 者 名 倉 修 神奈川県茅ヶ崎市松浪1-7-50

㉑ 出 願 人 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 酒 井 一 外2名

明 細 書

1. 発明の名称 塗 料 組 成 物

2. 特許請求の範囲

1) 平均分子量が1000～50000であり、
エポキシ基含有アクリル単量体を30～60重
量%含むビニル系共重合体を、塗膜形成成分中
40～80重量%配合してなることを特徴とす
る塗料組成物。

2) 前記ビニル系共重合体100重量部に対し、
70重量部以下の架橋剤を含有することを特徴
とする請求項1記載の塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は自動車塗装のツートーン仕様(2種類
の上塗塗膜により2色化する塗装仕様)において、
上層塗膜の付着性向上を導びく下層塗膜等に利用
可能な塗料組成物に関する。

<従来の技術>

近年、自動車塗装の分野では高鮮映化と共に色
味を含めた新たなデザインの開発が要求されつつ

ある従来自動車塗装の上塗工程においては、単一
色からなるモノトーン仕様が大半を締めてはいる
が、2種の上塗塗膜を塗り分けるツートーン仕様
がデザイン面から徐々に増える傾向にある。

該ツートーン仕様塗膜の作成方法は、一般的に
垂直面のみを塗装する上塗塗料を先に塗装・焼付
した後(下層塗膜となる)、下層塗膜となる部分
をマスキングした状態において、垂直面の上部か
ら水平部全面を異種の上塗塗料により塗装・焼付
し(上層塗膜となる)、最後にマスキングを取り
除く事で完了する。このツートーン仕様における
問題点は下層塗膜と上層塗膜との層間付着性不良
が生じることであり、ドアの内回りやステップ部
等で剥離するという欠点がある。現在、自動車用
上塗塗料としては1C/1B型ソリッド(一般に
はポリエステル/メラミンの焼付型)や2C/1
B型メタリック・ソリッド・パール(一般にはア
クリル/メラミン焼付型のベースコートとクリヤ
ーとをw-o-o-wで塗装)及び3C/2B型パー
ル(一般にはポリエステル/メラミン焼付型カラ

ーベース塗膜の上にアクリル／メラミン焼付型のパールベースとクリアーとをw-o-w塗装し焼付ける)に分類される。ツートーン仕様における2種上塗の組み合わせは、これらの中から選択されるが、付着性の点では下層塗膜としてアクリル／メラミン焼付型クリアーを使用する2C／1B又は3C／2B型で、上層塗膜が1C／1B型ソリッドの組み合わせの場合に特に低下する傾向がある。

上層塗膜の付着性を向上させるための下層塗膜の一般的な手法は、塗膜硬度を抑制(例えばアクリル／メラミン樹脂比率を下げ架橋密度を制御)したり塗膜中の残存官能基数(例えば水酸基やカルボキシル基)を増やし上層塗膜との架橋点とするなどがある。しかしながら、前者の方法では耐薬品性や耐ガソリン性が低下する傾向にあり、後者では耐水性や耐候性が低下する。従って、前述した従来技術では、2C／1B又は3C／2B型の下層塗膜と、1C／1B型ソリッドの上層塗膜とで形成するツートーン仕様の付着性を向上させ

るためのバランスをとることは非常に難しい問題である。

<発明が解決しようとする課題>

本発明の目的は、耐薬品性・耐ガソリン性・耐水性・耐候性を損なうことなく、ツートーン仕様等における上層塗膜(特に1C／1Bソリッドを仕様した場合)の付着性向上を与える下層塗膜(特に2C／1B又は3C／2B用のアクリル／メラミン型クリアー)等を形成することができる塗料組成物を提供することにある。

<課題を解決するための手段>

本発明によれば、平均分子量が1000～5000であり、エポキシ基含有アクリル単体を30～60重量%含むビニル系共重合体を、塗膜形成成分中40～80重量%配合してなることを特徴とする塗料組成物が提供される。

以下、本発明につき更に詳細に説明する。

本発明の塗料組成物は、樹脂成分として特定のビニル系共重合体を特定量含有することを特徴とする。

本発明の塗料組成物において用いるビニル系共重合体は、平均分子量が1000～5000であり、エポキシ基含有アクリル単体を30～60重量%含有する。前記平均分子量が1000未満の場合には、塗膜硬度及び耐水性が十分でなく、5000を超える場合にはツートーン付着性が十分でない。また前記エポキシ基含有アクリル単体の含有量が30重量%未満では、ツートーン付着性効果が不十分であり、60重量%を超える場合には、耐水性、耐候性が低下するので前記含有量の範囲とする必要がある。前記エポキシ基含有単体のエポキシ基は、樹脂成分が硬化する際に関与し、2級の水酸基として残存するので、ツートーン仕様等に用いる場合、上層塗膜との付着性を増加させることができる。

前記ビニル系共重合体を構成するビニルモノマーとしては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチルアクリレート、ブチルメタクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレー

ト等の不飽和二重結合以外の官能基を持たないアクリル系単体；アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基を含有するアクリル系単体；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートとカプロラクトンとの反応生成物(商品名「ブラクセルF Mモノマー」ダイセル工業(株)製)等の水酸基を含有するアクリル系単体；グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基を含有するアクリル系単体；マレイン酸と一価アルコールとのエステル；スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル等のその他のビニル系単体を好ましく使用することができる。

本発明に用いるビニル系共重合体を調製するには、前述のビニルモノマーを、有機溶剤中でラジカル重合開始剤の存在下、溶液重合により、好ましくは130～150℃で加熱して、2～3時間重合反応させることによって製造することができる。前記有機溶剤としては、例えばトルエン、

キシレン、商品名「ソルベッソ # 100」(エクソン化学(株)製)等の芳香族系炭化水素溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエステル系溶剤；メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン系溶剤；ブチルアルコール、アミルアルコール等のアルコール系溶剤；エチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテルアルコール系溶剤等が使用でき、また前記重合開始剤としてはベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ヒープチルペルオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル等が使用できる。

本発明において、前記ビニル系共重合体の配合割合は、塗料組成物の塗膜形成成分中40～80重量%の範囲である。前記配合割合が40重量%未満の場合には耐水性、耐候性、ツートーン付着性が十分でなく、また80重量%を超える場合には耐候性、耐水性が十分でないので前記範囲とする必要がある。ここで塗膜形成成分とは、樹脂、

レット体、若しくはこれらのジイソシアネート同士の重合体、更には上記各ポリイソシアネート化合物を低級一価アルコールまたはε-カプロラクタム等によりブロック化したブロックイソシアネート化合物等が挙げられる。また、前記アミノ樹脂としては、メラミン、ベンゾグアナミン等にホルムアルデヒドを付加させ、次いで炭素数1～4の一価アルコールでエーテル化させた樹脂等を挙げることができ、使用に際しては、単独若しくは混合物として用いることができる。更にまた、ビニル系共重合体としてカルボキシ基を有するアクリル系単量体を使用する場合には、架橋剤として多価エポキシ化合物等を用いることができ、ビニル系共重合体としてエポキシ基を有するアクリル系単量体を用いる場合には、架橋剤として多価カルボン酸化合物等を使用することができる。

本発明の塗料組成物では、前記各成分の他に必要に応じて、溶剤、顔料、添加剤等を加えることができる。また、本発明により得られる効果に悪影響を与えない範囲において、相溶性を有するア

顔料、添加剤等である。

本発明の塗料組成物では、前記ビニル系共重合体100重量部を基準として70重量部以下、好ましくは50重量部以下の架橋剤を加えることができる。架橋剤が70重量部を超えると塗膜の耐候性、耐水性、ツートーン付着性が悪くなるので好ましくない。前記架橋剤は本発明に用いるビニル系共重合体の種類に応じて選択することができる。例えばビニル系共重合体が水酸基を有するアクリル系単量体を使用する場合には、架橋剤として、ポリイソシアネート化合物、アミノ樹脂等が好適である。このようなポリイソシアネート化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2, 4-(または-2, 6-)ジイソシアネート、4, 4-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)等のジイソシアネート類又はこれらの各ジイソシアネート類と、エチレングリコール、トリメチロールプロパン等の多価アルコールとの付加物、あるいは水と付加したビュ

クリル樹脂等の他の樹脂を添加することができる。

本発明の塗料組成物は、前記ビニル系共重合体が含有されておれば架橋剤を含まないラッカー型塗料としても、顔料を含まないクリヤー塗料としても使用できる。

本発明の塗料組成物を使用する際の被塗装物は、金属、合成樹脂、木、ガラス、コンクリート等の様々な素材を挙げることができ、自動車、家電、建材、金属のプレコート用等多方面の用途に利用可能である。

<発明の効果>

本発明の塗料組成物は耐候性、耐水性が損なわれることなく優れた塗膜硬度、耐擦傷性、耐汚染性を発揮し、更にはツートーン付着性が極めて良好であるので、多方面の塗装用途に利用できる。

<実施例>

次に、合成例、実施例及び比較例により、本発明を具体的に説明する。以下、部及び%は特記しない限りすべて重量基準を示す。

合成例 1

攪拌装置、還流冷却器、温度計を取付けたフラスコに、表1に示す合成例1の配合に基づいて、キシレン80.0部を仕込み、140℃に昇温した。次いで表1に示す配合に基づき、下記モノマー及び重合開始剤を140℃で3時間かけて滴下した。

グリシジルメタクリレート 30.0部
 スチレン 30.0部
 n-ブチルメタクリレート 10.0部
 ドデシルメタクリレート 10.0部
 ブラクセルFM-2 *) 20.0部
 t-ブチルペルオキシベンゾエート 1.8部

*) ダイセル化学工業(株)製、商品名、2-ヒドロキシエチルメタクリレート1モルとカプロラクトン2モルとの反応生成物。

次いで、t-ブチルペルオキシベンゾエート0.5部を添加し、更に140℃で2時間反応を続け、表1に示す加熱残分55.4%、数平均分子量4900の樹脂溶液を得た。

合成例2~15

表1に示す溶剤、モノマー及び重合開始剤を使用する以外は、合成例1と同じ反応装置を用い、合成例1と同様の反応に従って反応させた。得られたワニスの性状を表1に示す。

(以下余白)

表 1

合 成 例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
溶 剤	キシレン	80	80	80	80	80	80	80	80							
	トルエン									120	120	120	120	120	120	120
モノマー	グリシジルメタクリレート	30	30	45	60	70	70	10		30	30	40	50	70	70	80
	スチレン	30	30	30	20	5	5	10	30	30	20	30	20	5		
	メチルメタクリレート		10			5		20	20	10	20	20	10	5		10
	n-ブチルメタクリレート	10	10	5			5	20							20	
	ドデシルメタクリレート	10					10									
	n-ブチルアクリレート							20	10	30	30	10	20	20	10	10
	ブラクセルFM-2	20	20	20	20	20	10	20	40							
重合開始剤	t-ブチルペルオキシベンゾエート	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
エポキシ基含有アクリル単量体量		30	30	45	60	70	70	10	0	30	30	40	50	70	70	80
性状ワニス	加熱残分(%) (1)	55.4	55.5	55.3	55.4	55.6	55.2	55.4	55.5	45.1	45.1	45.3	45.2	45.4	45.4	45.6
	数平均分子量 (2)	4800	5100	5000	4300	4700	6500	5300	5700	2100	3000	2500	1900	2200	3100	2900

1) JIS K5400, 8.2加熱残分による。

2) 高速液体クロマトグラフによる測定。ポリスチレン換算。

実施例1～6, 比較例1～6

前記各合成例で得られた樹脂溶液について、表2に記載される配合割合で慣用の塗料化法に従って、それぞれ塗料を調製した。得られた塗料をボンデライト#3114処理鋼板に、乾燥膜厚約30 μ mになるように塗装し、140℃で30分焼付けを行って試験片を得た。次いで表2に示す光沢度、耐水性、耐候性及びツートン付着性について性能試験を行った。それらの結果をまとめて表2に示す。また各性能試験の測定方法を下記に示す。

光沢度試験

JIS K 5400, 6, 7 60度鏡面光沢度に従った。

耐水性試験

温度45℃、相対湿度100%の耐湿試験機中に120時間静置した後、次のように判定した。

- 異常なし
× フクレが少しでも発生した

耐候性試験

JIS D 0205, 7, 6 促進耐候試験法によるサンシャイン・ウェザーメーターに1000時間かけた後の色差(ΔE)を下記のとおり判定した。

- ΔE が2.0以内
× ΔE が2.0以上

ツートン付着性試験

実施例1～6及び比較例1～6で得られた各試験片に、日本油脂(株)社製 1C/1Bソリッド「メラミ№1500 B505, 商品名」を乾燥膜厚で約30 μ mになるように塗装し、140℃で焼付けを行い、次いで24時間静置後、ナイフでクロスカットを入れてからセロテープハクリテストを実施して下記のとおり判定した。

- 異常なし
× ハガレが少しでも発生した。

(以下余白)

表 2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
塗料配合	合成例1で得られた樹脂溶液	100										
	合成例2で得られた樹脂溶液		100									
	合成例3で得られた樹脂溶液			100		100	100				100	100
	合成例4で得られた樹脂溶液				100							
	合成例5で得られた樹脂溶液						100					
	合成例6で得られた樹脂溶液							100				
	合成例7で得られた樹脂溶液								100			
	合成例8で得られた樹脂溶液									100		
架橋剤	*1	39	39	39	39	28	61	39	39	39	39	10
塗膜形成成分中のビニル系重合体(%)	70%	70%	70%	70%	77%	60%	70%	70%	70%	70%	38%	90%
架橋剤量/ビニル系重合体量(部)	42/100	42/100	42/100	42/100	30/100	50/100	42/100	42/100	42/100	42/100	100/100	11/100
塗料光沢度	92	93	92	92	93	93	95	92	93	92	90	93
塗膜耐水性	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	×	×
塗膜耐候性	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	×	×
塗膜ツートン付着性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○

*1) 商品名「ユーバン20SE-60」三井東圧化学(株)製 n-ブチル化メラミン樹脂加熱硬化分60%

実施例7～13，比較例7～11

前記の各合成例で得られた樹脂溶液について、表3に記載する配合割合で慣用の塗料化法に従って、それぞれ塗料を調製した。得られた塗料をボンデライト#3114処理鋼板に、乾燥膜厚約30 μ mになるように塗装し、20℃、相対湿度75%で7日間静置した後、表3に示す耐候性及び耐水性試験を実施例1～4と同様に、また鉛筆硬度試験をJIS D 0202, 8, 10鉛筆引っかけ試験に従って行った。それらの結果をまとめて表3に示す。

(以下余白)

表 3

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
塗料配合	合成例9で得られた樹脂溶液	100											
	合成例10で得られた樹脂溶液		100										
	合成例11で得られた樹脂溶液			100									
	合成例12で得られた樹脂溶液				100	100	100	100				100	100
	合成例13で得られた樹脂溶液								100				
	合成例14で得られた樹脂溶液									100			
	合成例15で得られた樹脂溶液										100		
	「タイバークCR-90」 *2	30	30	30	30	70	50	15	30	30	30	100	5
塗膜形成成分中のビニル系重合体 (%)		65%	65%	65%	65%	44%	52%	74%	65%	65%	65%	33%	91%
架橋割合/ビニル系重合体量 (部)		0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100
塗膜性能	鉛筆硬度	H	H	H	H	2H	H	H	H	H	H	2H	H
	耐水性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
	耐候性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
	鉛												

*2) 石原産業(株)製、商品名、ルチル型二酸化チタン

表2の結果から明らかなように、本発明の塗料組成物を用いた実施例1～6は、光沢度、耐水性及び耐候性に優れ、かつツートーン付着性にも優れていることが判った。また、表3の結果から明らかなように、本発明の塗料組成物を用いた実施例7～13は、すぐれた硬度、耐候性、耐水性を示すことが判った。

特許出願人	日本油脂株式会社
代理人弁理士	酒井 一
同	兼 坂 眞
同	兼 坂 繁